

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-150481

(43)Date of publication of application : 18.06.1993

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
G03G 5/06  
G03G 5/06

(21)Application number : 03-316599

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1991

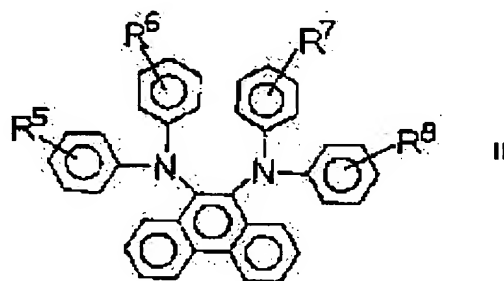
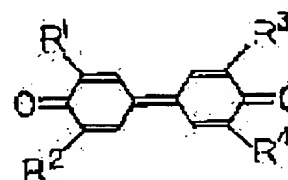
(72)Inventor : IWASAKI HIROAKI  
HANATANI YASUYUKI  
TANAKA MASAFUMI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the electrophotographic sensitive body having high sensitivity and excellent repetitive characteristics, light resistance and ozone resistance.

CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive body is constituted by providing an org. photosensitive layer contg. a charge generating material, an electron transfer material and a hole transfer material on a conductive base body. The electron transfer material is the compd. expressed by formula I and the hole transfer material is the compd. expressed by formula II. (In the formulas, (R1 to R4 respectively independently denote a hydrogen atom, alkyl group, aryl group, alkoxy group or benzyl group. R5 and R6 respectively independently denote (respectively substd.) a hydrogen atom, lower alkyl group or alkoxy group.).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3105602

[Date of registration] 01.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

This Page Blank (uspto)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-150481

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 3	8305-2H		
	3 1 2	8305-2H		
	3 1 4 B	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-316599

(22)出願日 平成3年(1991)11月29日

(71)出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 岩崎 宏昭

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72)発明者 花谷 靖之

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72)発明者 田中 雅史

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

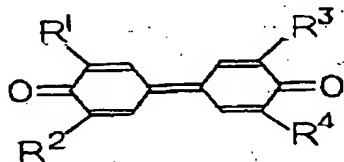
(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

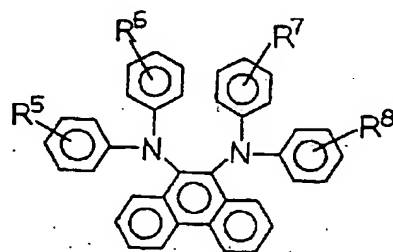
【目的】 高感度でかつ繰り返し特性、耐光性および耐オゾン性に優れた電子写真感光体を提供する。

【構成】 導電性基体上に、電荷発生材料、電子輸送材料および正孔輸送材料を含有する有機感光層が設けられている電子写真感光体である。この電子輸送材料は下記一般式(I)で表される化合物であり、かつこの正孔輸送材料が下記一般式(II)で表される化合物である。

【化1】



(I)



(II)

(式中、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、低級アルキル基またはアルコキシ基を表し、それぞれ複数置換していてもよい。)

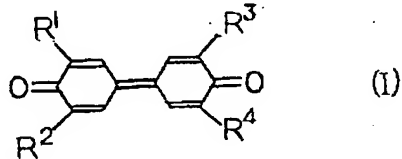
(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはベンジル基を表す。)

【化2】

## 【特許請求の範囲】

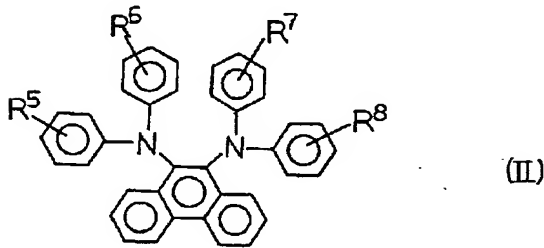
【請求項1】導電性基体上に、電荷発生材料、電子輸送材料および正孔輸送材料を含有する有機感光層が設けられている電子写真感光体において、該電子輸送材料が下記一般式（I）で表される化合物であり、かつ該正孔輸送材料が下記一般式（I I）で表される化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはベンジル基を表す。）

## 【化2】



（式中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、低級アルキル基またはアルコキシ基を表し、それぞれ複数置換していてもよい。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性基体上に有機感光層が設けられている電子写真感光体に関し、詳しくは、高感度でかつ繰り返し特性、耐オゾン性および耐光性に優れた電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近時、いわゆるカールソンプロセスを利用した複写機等の画像形成装置において、従来より種々の材料よりなる電子写真感光体が提案され、使用されている。その一つはセレンのような無機材料を感光層として用いた無機感光体であり、他方は有機材料を感光層として用いた有機感光体である。有機感光体は無機感光体に比べて安価でしかも生産性が高い上、無公害である等多くの利点を有しているので、広範な研究が進められている。

【0003】ところで、電荷輸送材料として、電子輸送材料としては、ジフェノキノン系化合物、正孔輸送材料としては、ポリシランまたはベンジジン系化合物を用いた正負両帯電で使用することができる電子写真感光体が

提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の電子写真感光体は、感度が悪く、繰り返し使用すると表面電位でが低下するという欠点があった。さらに耐オゾン性、耐光性が不十分であった。

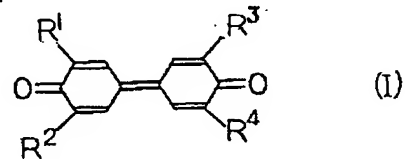
【0005】本発明は、上記の点を解決しようとするもので、その目的は、高感度でかつ繰り返し特性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

## 10 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、電荷発生材料、電子輸送材料および正孔輸送材料を含有する有機感光層が設けられている電子写真感光体において、該電子輸送材料が下記一般式（I）で表される化合物であり、かつ該正孔輸送材料が下記一般式（I I）で表される化合物であることを特徴とし、そのことにより上記課題を達成することができる。

## 【0007】

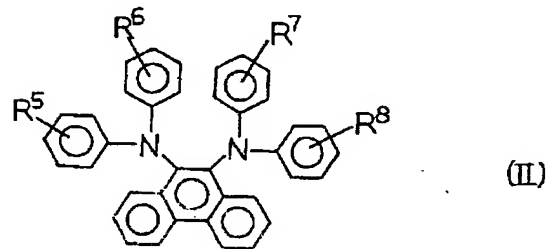
## 20 【化3】



【0008】（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはベンジル基を表す）。

## 30 【0009】

## 【化4】



【0010】（式中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、低級アルキル基またはアルコキシ基を表し、それぞれ複数置換していてもよい）。

## 【0011】次に本発明を詳しく説明する。

【0012】本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、結着樹脂、電荷発生材料および電荷輸送材料を含有する有機感光層を設けて構成されている。この有機感光層は単層であつてもよく、あるいは複数層（例えば、電荷発生層と電荷輸送層）から形成されていてもよい。上記有機感光層が複数層である場合、上記一般式（I）に

示される電子輸送材料と上記一般式(Ⅰ)で表される正孔輸送材料は同一の層に含まれることが好ましい。さらに有機感光層上に保護層が設けられていてもよく、有機感光層と導電性基体との間に中間層が設けられていてもよい。

【0013】本発明に使用される電荷発生材料は、従来公知のものを使用することができ、例えば、A型メタルフリーフタロシアニン、銅フタロシアニン、オキソチタニルフタマエニン、1,4-ジチオケト-3,6-ジフェニル-ピロロー(3,4-c)ピロロヒロール、2,7-ビス(2-ヒドロキシ-3-(2-クロロフェニルカルバモイル)-1-ナフチルアゾ)フルオレノン等が挙げられる。

【0014】本発明に使用される電荷輸送材料は、上記一般式(Ⅰ)に示される電子輸送材料および上記一般式(Ⅰ)で表される正孔輸送材料である。

【0015】さらに、上記電荷輸送材料以外に以下の電荷輸送材料を含有してもよい。例えば、m-フェニレンジアミン系化合物；テトラシアノエチレン；2,4,7,9-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水コハク酸；無水マレイン酸；ジブromo無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；2,5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物；4,4',4'',-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のアミン誘導体；1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N,N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物；インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物；縮合多環族化合物等があげられる。

【0016】本発明に使用される結着樹脂としては、従来より感光体塗布液に使用されている全てのものが使用可能であり、例えば、熱硬化性シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、硬化性アクリル樹脂、アクリル変性ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル系重合体、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマ

一等のオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニル；飽和ポリエステル；ポリアミド；熱可塑性ウレタン樹脂；ポリカーボネート；ポリアリレート；ポリスルホン；ケトン樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；ポリエーテル樹脂等があげられる。有機感光層が複数層で形成される場合には、上記結着樹脂は各層を形成するために使用することができる。

【0017】有機感光層が単層で形成される場合には、有機感光層の膜厚は10~50μmが好ましく、さらに好ましくは15~30μmである。

【0018】有機感光層が単層で形成される場合には、上記電荷発生材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して0.5~15重量部の範囲で含有されるのが好ましく、さらに好ましくは1~10重量部である。電荷発生材料の含有量が0.5重量部未満の場合、得られる感光体の感度が低下する。逆に電荷発生材料の含有量が15重量部を超える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下するおそれがある。

【0019】上記一般式(Ⅰ)で表される電子輸送材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して5~100重量部の範囲で含有されるのが好ましく、さらに好ましくは、20~50重量部である。上記電子輸送材料の含有量が5重量部未満の場合、得られる感光体の繰返し特性が悪くなる。逆に上記電子輸送材料の含有量が100重量部を超える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下するおそれがある。また上記電荷発生材料100重量部に対して50~100重量部含有されるのが好ましい。

【0020】上記一般式(Ⅰ)で表される正孔輸送材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して10~200重量部の範囲で含有されるのが好ましく、さらに好ましくは、50~200重量部である。上記正孔輸送材料の含有量が10重量部未満の場合、得られる感光体の感度が悪くなる。逆に上記正孔輸送材料の含有量が200重量部を超える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下するおそれがある。また上記電荷発生材料100重量部に対して5~50重量部含有されるのが好ましい。

【0021】また、上記一般式(Ⅰ)で表される電子輸送材料の含有量は、電荷輸送材料中、20~70重量%含有されており、特に20~50重量%含有されているのが好ましい。電荷輸送材料中の上記電子輸送材料の含有量が20重量%未満の場合、得られる感光体の繰返し特性が悪くなる。逆に、上記電子輸送材料の含有量が70重量%を超える場合、得られる感光体の感度が悪くなる。

【0022】また、上記一般式(Ⅰ)で表される正孔輸送材料の含有量は、電荷輸送材料中、20~70重量%含有されており、特に20~50重量%含有されてい

るの好ましい。電荷輸送材料中の上記正孔輸送材料の含有量が20重量%未満の場合、得られる感光体の繰返し特性が悪くなる。逆に、上記正孔輸送材料の含有量が70重量%を超える場合、得られる感光体の感度が悪くなる。

【0023】有機感光層が電荷発生層と電荷輸送層とから形成される場合には、電荷発生層の膜厚は0.01~3 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.1~2 $\mu$ mである。電荷輸送層の膜厚は2~100 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは5~30 $\mu$ mである。

【0024】上記電荷発生材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して20~300重量部の範囲で含有されるのが好ましく、さらに好ましくは50~200重量部である。電荷発生材料の含有量が20重量部未満の場合、得られる感光体の電荷発生濃度が小さく、逆に電荷発生材料の含有量が300重量部を超える場合、得られる感光体の機械的強度が低下するおそれがある。

【0025】上記一般式(I)で表される電子輸送材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して5~100重量部の範囲で含有されるのが好ましく、さらに好ましくは、20~50重量部である。上記電子輸送材料の含有量が5重量部未満の場合、得られる感光体の繰返し特性が悪くなる。逆に上記電子輸送材料の含有量が100重量部を超える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下するおそれがある。また上記電荷発生材料100重量部に対して50~100重量部含有されるのが好ましい。

【0026】上記一般式(II)で表される正孔輸送材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して10~200重量部の範囲で含有されるのが好ましく、さらに好ましくは、50~200重量部である。上記正孔輸送材料の含有量が10重量部未満の場合、得られる感光体の感度が悪くなる。逆に上記正孔輸送材料の含有量が200重量部を超える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下するおそれがある。また上記電荷発生材料100重量部に対して5~50重量部含有されるのが好ましい。

【0027】また、上記一般式(I)で表される電子輸送材料の含有量は、電荷輸送材料中、20~70重量%含有されており、特に20~50重量%含有されているのが好ましい。電荷輸送材料中の上記電子輸送材料の含有量が20重量%未満の場合、得られる感光体の繰返し特性が悪くなる。逆に、上記電子輸送材料の含有量が70重量%を超える場合、得られる感光体の感度が悪くなる。

【0028】また、上記一般式(II)で表される正孔輸送材料の含有量は、電荷輸送材料中、20~70重量%含有されており、特に20~50重量%含有されているのが好ましい。電荷輸送材料中の上記正孔輸送材料の含

有量が20重量%未満の場合、得られる感光体の繰返し特性が悪くなる。逆に、上記正孔輸送材料の含有量が70重量%を超える場合、得られる感光体の感度が悪くなる。

【0029】また有機感光層には、酸化防止剤、クエンチャー等の各種添加剤が含有されていてもよい。

【0030】本発明に使用される導電性基体は電子写真感光体が組み込まれる画像形成装置の機構、構造に対応してシート状あるいはドラム状等適宜形状に形成される。導電性基体としては、その全体を金属等の導電性材料で形成してもよく、あるいは基材は導電性を有していない材料で形成し、その表面に導電性を有する材料を設けてもよい。上記導電性材料としては、例えば、表面がアルマイト処理された、または未処理のアルミニウム、銅、スズ、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等があげられ、特に硫酸アルマイト法による陽極酸化を行い、酢酸ニッケルで封止処理したアルミニウムが好ましく用いられる。導電性を有していない材料からなる基材の表面に導電性材料を設けて形成される導電性基体の場合には、合成樹脂製基材やガラス基材の表面に、上記例示の金属やヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性材料からなる薄膜が、真空蒸着法、湿式メッキ法等公知の膜形成方法によって形成されたもの、上記基材の表面に上記金属材料等のフィルムがラミネートされたもの、上記基材の表面に導電性を付与する物質が注入されたもの等を採用することができる。導電性基材は、必要に応じてシランカップリング剤やチタンカップリング剤等の表面処理剤で表面処理を施し、有機感光層との密着性を高めてもよい。

【0031】本発明の電子写真感光体は、有機感光層が単層の場合、少なくとも結着樹脂と、電荷発生材料と、上記一般式(I)で示される電子輸送材料および上記一般式(II)で示される正孔輸送材料とを溶媒または分散媒としてのジクロロメタン等に分散させた塗布液を、スプレーコーティング法、ディッピング法、フローコーティング法等の通常の塗布方法によって導電性基体上に塗布して有機感光層を形成することにより作成することができる。また有機感光層が複数層の場合、少なくとも結着樹脂および電荷発生材料を溶媒に分散させた塗布液を導電性基体上に塗布して電荷発生層を形成した後、少なくとも結着樹脂と、上記一般式(I)で示される電子輸送材料および上記一般式(II)で示される正孔輸送材料とを溶媒に分散させた塗布液をさらに塗布して電荷輸送層を形成することにより電子写真感光体を形成することができる。また先に電荷輸送層を形成した後、電荷発清掃を形成してもよい。

【0032】有機感光層中に含まれるジクロロメタンの残存量を低減するために熱処理するのが好ましく、例え

ば、上記塗布液が塗布された導電性基体を50℃以上の温度で60分以上加熱処理することが好ましい。熱処理温度が上記条件を下回る場合にはジクロロメタンの残存量を充分低減することができないおそれがある。

【0033】なお、上記塗布液に使用する溶媒または分散媒としては、ジクロロメタンの他に他の溶媒または分散媒を単独でまたはジクロロメタンと併用することができる。

【0034】そのような溶媒または分散媒としては、例えば、次のものがあげられる。n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド等。

【0035】塗布液は、従来公知の方法、例えば、ミキサー、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、アトライター、超音波分散機等を用いて調製することができる。上記塗布液を調製する際には、分散性、塗工性等を向上させるために、界面活性剤やレベリング剤等を添加してもよい。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて説明する。

【0037】実施例1～9および比較例1～3

電荷発生材料として、メタルフリーフタロシアニン5重量部、正孔輸送剤として表1に示す化合物40重量部、

電子輸送剤として表1に示すジフェノキノン化合物40重量部、結着樹脂としてポリカーボネート樹脂100重量部および溶媒としてジクロロメタン800重量部をペイントシェーカーで混合分散して単層型感光層用塗布液を調製した。この調製液をアルミニウム箔上にワイヤーバーにて塗布した後、60℃で120分間加熱乾燥することにより、膜厚15～20μmの単層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

【0038】上記実施例1～9および比較例1～3で得られた電子写真感光体の帯電特性、感光特性を以下の方法に従って評価し、その結果を表1に示した。

【0039】1)初期表面電位V1spの測定  
単層型電子写真感光体を、静電複写試験装置（川口電機社製、EPA-8100）を用い、得られた感光体に印加電圧を加えて、その表面電位を正または負に帯電させて、表面電位V1（V）を測定した。

【0040】2)半減露光量E1/2および残留電位V2の測定

上記帯電状態の感光体を、静電複写試験装置の露光光源であるハロゲンランプを用いて、表面電位V1が1/2となるまでの時間を求め、半減露光量E1/2（lux・sec）を算出した。また、露光後5秒経過後の表面電位を測定して残留電位V2（V）とした。

【0041】3)繰り返し特性ΔV1およびΔV2の測定  
得られた感光体を複写機に装着し、1000サイクルの複写工程を行った後の表面電位V1および残留電位V2を測定し、V1およびV2と差を表面電位変化ΔV1および残留電位変化ΔV2として算出した。

【0042】4)耐光性の評価

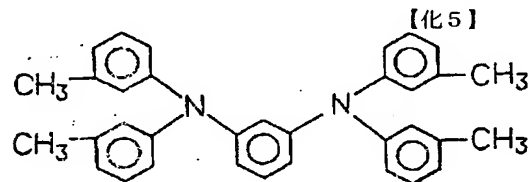
得られた感光体表面上に白色蛍光灯を用いて1000ルクスとなるように光量を調節し、60分間照射する。その前後の表面電位および残留電位の差ΔV1およびΔV2を測定した。

【0043】

【表1】

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	光 反 応						繰り返し 特性		耐光性		
			負 帯 電			正 帯 電							
			$V_1$ (V)	$V_2$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu J/cm^2$ )	$V_1$ (V)	$V_2$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu J/cm^2$ )	$\Delta V_1$ (V)	$\Delta V_2$ (V)	$\Delta V_1$ (V)	$\Delta V_2$ (V)	
実施例 1	B	(a)	-699	-111	2.1	+705	+100	1.9	-29	+1	-35	$\pm 0$	
	2	B	(b)	-697	-100	1.9	+711	+91	1.6	-20	$\pm 0$	-11	-3
	3	B	(c)	-703	-129	2.5	+701	+122	2.2	-33	-4	-24	+5
4	C	(a)	-705	-114	2.2	+694	+103	1.7	-16	-3	-30	+3	
5	C	(b)	-700	-97	1.7	+697	+88	1.5	-8	$\pm 0$	-10	-4	
6	C	(c)	-701	-121	2.4	+706	+115	2.2	-35	-3	-24	+6	
7	D	(a)	-700	-118	2.2	+705	+102	1.9	-31	-5	-33	+3	
8	D	(b)	-698	-113	2.1	+703	+96	1.7	-15	$\pm 0$	-20	-2	
9	D	(c)	-710	-135	2.6	+699	+121	2.4	-22	-1	-25	+4	
比較例 1	A	(a)	-708	-121	2.4	+710	+107	2.1	-73	+10	-75	+21	
	2	A	(b)	-691	-105	2.0	+702	+95	1.7	-63	+11	-58	+16
	3	A	(c)	-700	-133	2.6	+714	+119	2.2	-85	+17	-92	+8

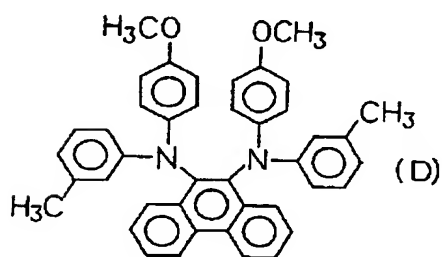
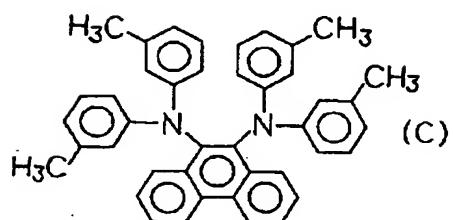
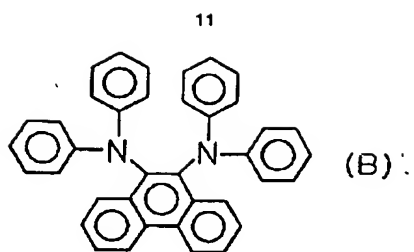
【0044】



(A)

【0045】

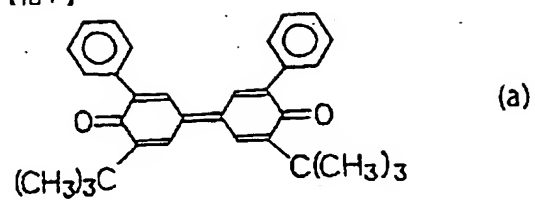
【化6】



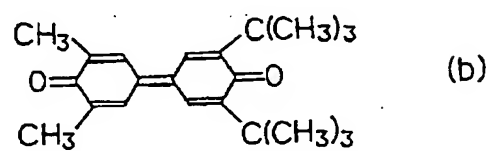
【0046】

12

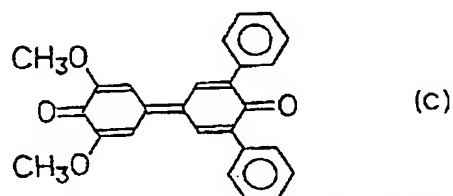
【化7】



10



20



【0047】表1より、実施例の電子写真感光体が繰り返し特性に優れていることがわかる。

【0048】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、高感度でかつ繰り返し特性、耐光性および耐オゾン性に優れた電子写真感光体を提供することができる。

This Page Blank (uspto)